

JC927 U.S. PRO  
10/007169  
11/30/01



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

JEONG IK LEE, ET AL.

#4

For: **SPIROBIFLUORENE COMPOUNDS,  
ELECTROLUMINESCENCE POLYMER AND  
ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT  
HAVING THE SAME**

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

**Request for Priority**

Sir:

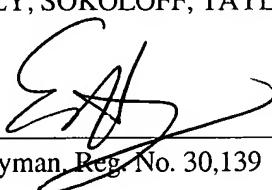
Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely  
Korean application number 2001-44057 filed 21 July 2001.

A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN

Dated: 11/26/01



Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor  
Los Angeles, California 90025  
Telephone: (310) 207-3800

10/007169  
10/007169  
PRO  
KOREA INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2001-44057

Date of Application: 21 July 2001

Applicant(s): KOREA ELECTRONICS & TELECOMMUNICATION  
RESEARCH INSTITUTE

10 September 2001

COMMISSIONER

**[Bibliography]****[Document Name]**

Patent Application

**[Classification]**

Patent

**[Receiver]**

Commissioner

**[Reference No.]**

0007

**[Filing Date]**

21 July 2001

**[IPC]**

C07C

**[Title]**Spirobifluorene compounds, electroluminescence polymer and  
electroluminescence element having the same**[Applicant]**

Korea Electronics &amp; Telecommunications Research Institute

**[Name]**

3-1998-007763-8

**[Attorney]**

Young-pil Lee

**[Name]**

9-1998-000334-6

**[Attorney code]****[General Power of Attorney]**

2001-038378-6

**[Registration No.]****[Attorney]**

Hae-young Lee

**[Name]**

9-1999-000227-4

**[Attorney's code]****[General Power of Attorney]**

2001-038396-8

**[Registration No.]****[Inventor]**

Jeong-ik Lee

**[Name]****[Resident]**

701216-1258215

**[Registration No.]**

441-113

**[Zip Code]**495-1, Seryu3-dong, Kwonsun-gu, Suwon, Kyunggi-do, Rep.  
of Korea**[Address]****[Nationality]**

Republic of Korea

**[Inventor]**

Hyo-young Lee

**[Name]****[Resident]**

640125-1646412

**[Registration No.]**

305-503

**[Zip Code]**310-206, Songganggreen Apt., Songgang-dong, Yusong-gu  
Taejon, Rep. Of Korea**[Address]****[Nationality]**

Republic of Korea

[Inventor]  
[Name] Ji-young Oh  
[Resident]  
Registration No.] 760220-2406110  
[Zip Code] 301-020  
[Address] 123-25, Munchang-dong, Jung-gu, Taejon, Rep. Of Korea  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]  
[Name] Hye-yong Chu  
[Resident]  
Registration No.] 640803-2829416  
[Zip Code] 305-390  
[Address] 107-801, Narae Apt., Jeonmin-dong, Yusong-gu, Taejon, Rep.  
of Korea  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]  
[Name] Lee-mi Do  
[Resident]  
Registration No.] 600707-2403419  
[Zip Code] 305-390  
[Address] 403-404, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yusong-gu, Taejon, Rep.of  
Korea  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]  
[Name] Seong-hyun Kim  
[Resident]  
Registration No.] 650815-1108918  
[Zip Code] 305-503  
[Address] 308-404, Green Apt., Songgang-dong, Yusong-gu, Taejon,  
Rep. of Korea  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]  
[Name] Tae-hyoung Zyung  
[Resident]  
Registration No.] 540924-1066821  
[Zip Code] 305-345  
[Address] 109-1504, Hanwool Apt., Shinsung-dong, Yusong-gu, Taejon,  
Rep. of Korea  
[Nationality] Republic of Korea

[Request for  
Examination] Requested

[Purpose] We file as above according to Art. 42 of the Patent Law  
Attorney Young-pil Lee  
Attorney Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	2 Sheet(S)	2,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(S)	0 won
[Examination fee]	10 Claim(s)	429,000 won
[Total]	460,000 won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings) 1 copy each

JG927 U.S. PTO  
10/007169  
11/30/01



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 44057 호  
Application Number PATENT-2001-0044057

출원년월일 : 2001년 07월 21일  
Date of Application JUL 21, 2001

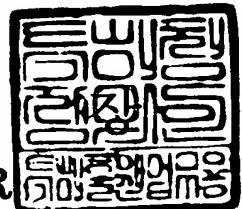
출원인 : 한국전자통신연구원  
Applicant(s) KOREA ELECTRONICS & TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INST



2001 년 09 월 10 일

특허청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2001.07.21
【국제특허분류】	C07C
【발명의 명칭】	스피로비플루오렌 화합물 및 전기발광 고분자와 이를 포함하는 전기발광 소자 Spirobifluorene compounds, electroluminescence polymer and electroluminescence element having the same
【발명의 영문명칭】	
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2001-038378-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2001-038396-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이정익
【성명의 영문표기】	LEE, Jeong Ik
【주민등록번호】	701216-1258215
【우편번호】	441-113
【주소】	경기도 수원시 권선구 세류3동 495-1
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이효영
【성명의 영문표기】	LEE, Hyo Young
【주민등록번호】	640125-1646412

【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 310동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오지영
【성명의 영문표기】	OH,Ji Young
【주민등록번호】	760220-2406110
【우편번호】	301-020
【주소】	대전광역시 중구 문창동 123-25
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주혜용
【성명의 영문표기】	CHU,Hye Yong
【주민등록번호】	640803-2829416
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 107동 801호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도이미
【성명의 영문표기】	DO,Lee Mi
【주민등록번호】	600707-2403419
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 403동 404 호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김성현
【성명의 영문표기】	KIM,Seong Hyun
【주민등록번호】	650815-1108918
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 그린아파트 308동 404호
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

정태형

【성명의 영문표기】

ZYUNG, Tae Hyoung

【주민등록번호】

540924-1066821

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109동 1504  
호

【국적】

KR

## 【심사청구】

청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.  
 대리인  
 이영필 (인) 대리인  
 이해영 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

2 면 2,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

10 항 429,000 원

【합계】

460,000 원

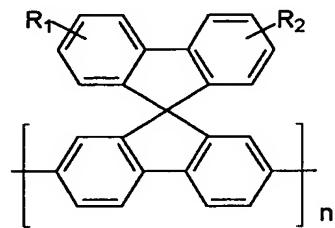
## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

### 【요약서】

#### 【요약】

유기 용매에 대한 용해도가 향상되어 우수한 가공 특성을 제공할 수 있는 스피로비플루오렌 화합물, 전기발광 고분자 및 이를 포함하는 전기발광 소자에 관하여 개시한다. 본 발명의 전기발광 고분자는 다음 식의 반복 구조를 포함한다



식중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 서로 같거나 다르고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 선형 또는 분기형의 C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> 알킬기 또는 C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> 알킬기로 치환된 아릴기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함한다. R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 에테르 결합을 포함하는 극성기일 수 있다.

#### 【대표도】

도 4

#### 【색인어】

전기발광 고분자, 스피로비플루오렌, 가공성

**【명세서】****【발명의 명칭】**

스피로비플루오렌 화합물 및 전기발광 고분자와 이를 포함하는 전기발광  
소자{Spirobifluorene compounds, electroluminescence polymer and  
electroluminescence element having the same}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 실시예 5에서 얻어진 화합물 V-1의 핵자기공명 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 5에서 얻어진 화합물 V-2의 핵자기공명 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 6에서 얻어진 전기발광 고분자에 대하여 다양한 시간으로 어  
닐링한 경우 및 THF 용액에 용해시킨 경우 각각에 대한 포토루미네슨스(PL) 스펙  
트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 전기발광 소자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 단  
면도이다.

도 5는 실시예 8에서 제조한 전기발광 소자의 전기발광 스펙트럼을 나타낸  
그래프이다.

도 6은 실시예 8에서 제조한 전기발광 소자의 구동 시간에 따른 전기발광  
스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

**<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>**

10: 기판, 12: 투명 전극, 14: 베퍼층, 16: 발광 고분자층, 18: 절연층,  
20: 금속 전극층.

### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <9> 본 발명은 전기발광 고분자 및 이를 포함하는 전기발광 소자에 관한 것으로, 특히 유기 용매에 대한 용해도가 향상되어 우수한 가공 특성을 제공할 수 있는 스피로비플루오렌 화합물과, 이로부터 얻어지는 전기발광 고분자 및 이를 포함하는 전기발광 소자에 관한 것이다.
- <10> 통상적으로 고분자 소재를 이용한 전기발광 소자는 기판상에 투명 전극, 전도성있는 버퍼층, 발광 고분자층, 절연층 및 금속 전극을 차례로 적층하여 형성된다. 이 때, 투명 전극과 금속 전극을 전원의 (+) 단자와 (-) 단자에 각각 연결하면, 정공은 투명 전극을 통하여 발광 고분자층에 공급되고, 전자는 금속 전극을 통하여 발광 고분자층에 공급된다. 발광 고분자층 내로 공급된 정공과 전자는 발광 고분자층 내에서 결합하여 여기자(excitation)를 형성하고, 이 여기자가 바닥 상태로 떨어지면서 발광 고분자의 밴드갭에 해당하는 빛을 방출함으로써 발광하게 된다. 따라서, 발광되는 빛의 색상은 발광 고분자의 밴드갭에 따라서 바뀌게 된다.
- <11> 유기 전기발광 소자는 응답 속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없다. 또한, 휙도가 뛰어나 시야각 의존성이 없는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. 유기 전기발광 소자로는 사용되는 재료에 따라 저분자 및 고분자 전기발광 소자가 있다. 고분자 전기발광 소자는 저분자의 경우

에 비해 유기 용매에 대한 용해도가 높아 가공성이 우수하며 구동 전압이 낮아 전력 소모가 낮다는 장점이 있다.

<12> 고분자 전기발광 분야는 1990년 캠브리지 그룹이 최초로 공액 이중결합 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)으로부터 전압을 가하였을 경우 빛이 나온다는 결과를 발표한 이후 재료 및 소자 분야에서 많은 진보를 이루어왔다. 유럽의 코비온(Covion)사는 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)을 기본 구조로 하여 유기 용매에 녹으면서 높은 효율의 발광을 보이는 재료를 개발한 바 있다. 미국의 다우(Dow)사는 폴리(플루오렌)을 기본 구조로 하여 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)보다 화학적 안정성 및 발광 효율이 우수한 고분자 재료를 개발하였다.

<13> 청색을 발광하는 재료로는 폴리(페닐렌) 특히, 폴리(플루오렌)을 기본 구조로 하는 재료가 유망한 것으로 알려져 있다. 우, 인바세카란, 시앙 및 루프는 폴리(플루오렌)을 기본으로 하는 전기발광 고분자를 1997년에 발표하였다. (WO 97/05184) 이들은 스즈키 커플링(Suzuki coupling)이라는 고분자 중합 방법을 사용하여 높은 분자량의 전기발광 고분자를 개발하는 데 성공하였다. 1999년에는 페이, 유 및 양에 의해서 극성 결사슬을 갖는 폴리(플루오렌)이 발표되었으나, 극성의 결사슬은 폴리(플루오렌)의 문제점인 엑씨머의 형성을 촉진시켜 색순도를 떨어뜨리는 문제점이 있었다. (미합중국 특허 제5,900,327호, J. Appl. Phys., vol 81, pp 3294-3298) 그러나, 이 고분자는 극성의 결사슬을 이용한 전기발광 화학 소자 (light emitting electrochemical cells)를 제작할 수 있었으며 매우 높은 발광 효율을 얻을 수 있었다. IBM의 첸, 클레너, 밀러 및 스콧은 기존의 폴리(플루오렌)이 엑씨머의 형성으로 청색 발광의 색순도가 떨어진다는 문제점을

해결하기 위하여 안트라센과 공중합시킨 폴리(플루오렌-코-안트라센) 공중합체를 개발하여 발표하였다. (미합중국 특허 제5,998,045호) 이와 같이, 청색 발광 고분자에서는 색순도를 유지하면서 높은 효율을 나타내는 고분자를 개발하는 것이 가장 중요하다.

<14> 폴리(플루오렌)에서 색순도를 높이기 위한 방법으로 크로이더, 루포, 살벡, 센크 및 스텔린은 스피로 구조를 갖는 폴리(스피로비플루오렌)과 그 공중합체를 발표하였다. (미합중국 특허 제5,621,131호) 또한, 스피로비플루오렌 구조 이외의 다른 스피로 구조를 가지거나 헤테로 원소가 치환되어 있는 새로운 스피로 고분자를 이용한 고분자 전기발광 소재를 발표하기도 하였다. (미합중국 특허 제5,763,636호 및 미합중국 특허 제5,859,211호) 이러한 구조는 색순도 또는 색안정성을 높이는 데는 높은 효과가 있었으나, 고분자 소재의 가공성이 즉 유기 용매에 대한 용해도가 낮아서 고분자 박막으로의 가공성이 좋지 않다는 단점을 가지고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 본 발명의 목적은 전기발광 소자의 발광총을 구성하는 전기발광 고분자를 합성하기 위한 화합물로서, 색순도와 색안정성을 유지하면서 고분자의 가공성이 향상된 전기발광 고분자를 제공할 수 있는 구조를 가지는 스피로비플루오렌 화합물을 제공하는 것이다.

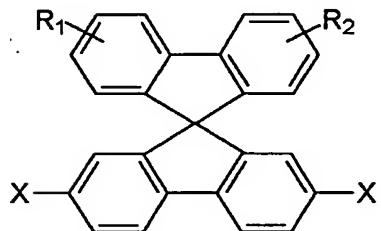
<16> 본 발명의 다른 목적은 우수한 색순도와 색안정성을 유지하면서 고분자의 가공성을 높일 수 있도록 유기 용매에 대하여 높은 용해도를 나타낼 수 있는 전기발광 고분자를 제공하는 것이다.

- <17> 본 발명의 또 다른 목적은 상기과 같은 전기발광 고분자를 함유하는 발광 고분자층을 갖는 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

### 【발명의 구성 및 작용】

- <18> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음 식으로 표시되는 화합물을 제공한다.

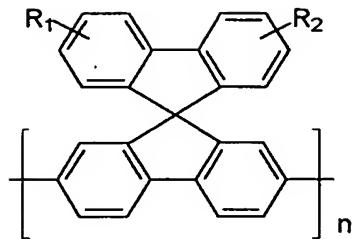
&lt;19&gt;



- <20> 식중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 서로 같거나 다르고,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 선형 또는 분기형의  $C_1 \sim C_{22}$  알킬기 또는  $C_1 \sim C_{22}$  알킬기로 치환된 아릴기이고,  $R_1$  및  $R_2$  중 적어도 하나는 O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함한다. X는 공중합에 참여할 수 있는 기능기로서 할로겐, 봉산 또는 봉산 에스테르이다.  $R_1$  및  $R_2$  중 적어도 하나는 에테르 결합을 포함하는 극성 기일 수 있다. 또한,  $R_1$  및  $R_2$  중 적어도 하나는 2 개의 탄소를 건너서 하나씩 에테르 결합을 형성하는 2 ~ 5개의 산소 원자를 포함할 수 있다.

- <21> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 전기발광 고분자는 다음 식으로 표시되는 반복 구조를 포함한다.

&lt;22&gt;



<23> 식중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 서로 같거나 다르고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 선형 또는 분기형의 C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> 알킬기 또는 C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> 알킬기로 치환된 아릴기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함한다. R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 에테르 결합을 포함하는 극성기일 수 있다. 또한, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 2 개의 탄소를 건너서 하나씩 에테르 결합을 형성하는 2 ~ 5개의 산소 원자를 포함할 수 있다. 바람직하게는, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 위치가 각각 3' 및 6', 또는 1' 및 6'이다. 또한 바람직하게는, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 적어도 하나는 3,6-디옥사헵틸옥시기 또는 3,6,9-트리옥사데실옥시기이다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 전기발광 고분자에서 n은 3 ~ 10,000의 정수이다.

<24> 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 전기발광 소자는 양극과, 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되어 있고 상기 정의한 바와 같은 구조를 가지는 반복 단위로 이루어지는 전기발광 고분자를 함유하는 발광 고분자층을 포함한다.

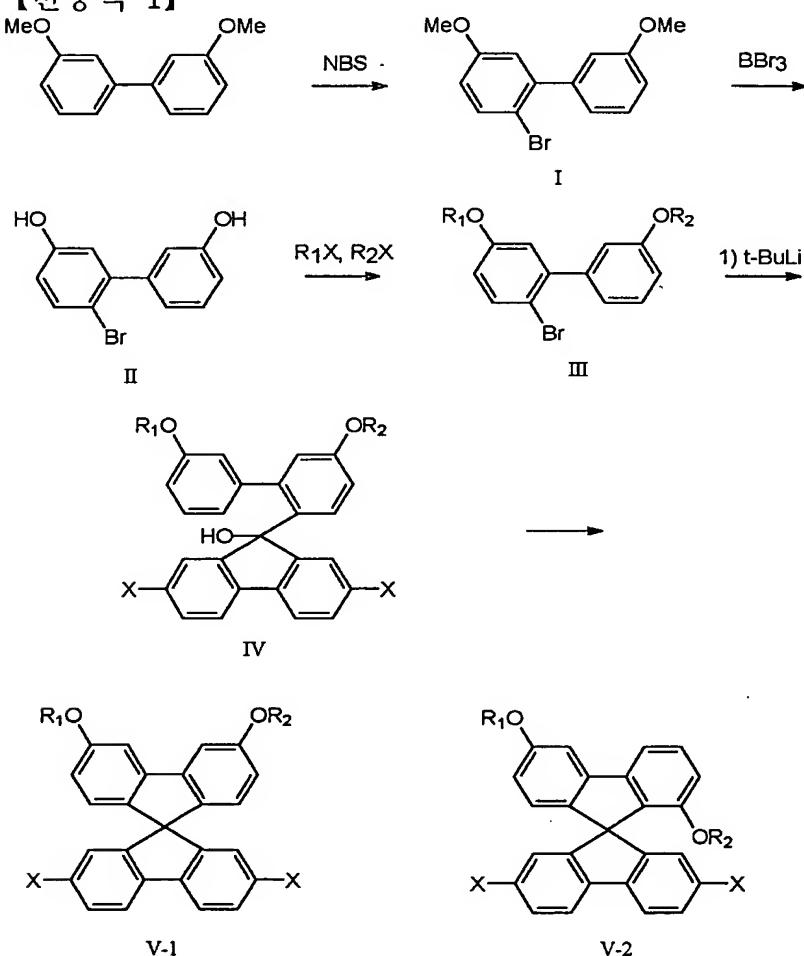
<25> 본 발명에 의하면, 폴리(스피로비플루오렌)의 우수한 색순도와 색안정성을 유지하면서 유기 용매에 대한 용해도가 향상된 구조를 가지는 전기발광 고분자를

제공한다. 따라서, 본 발명에 따른 전기발광 고분자를 사용하여 전기발광 소자의 발광 고분자층을 형성함으로써 고효율의 전기발광 소자를 얻을 수 있다.

<26> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<27> 본 발명에 따른 스피로비플루오렌 화합물은 반응식 1로 표시한 바와 같은 합성 방법에 의해 제조될 수 있다.

<28> 【반응식 1】



<29> 반응식 1에서 얻어지는 V-1 또는 V-2와 같은 단량체를 단독 중합하거나 두 개의 아릴할라이드를 갖는 다른 단량체와 공중합하여 결사슬을 갖는 스피로비플

루오렌 단량체가 함유된 본 발명에 따른 전기발광 고분자를 얻을 수 있다. 본 발명에 따른 전기발광 고분자를 얻기 위한 공중합 방법으로는 사용하는 단량체의 기능기에 따라서 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 할로겐 기능기를 갖는 단량체만을 사용하는 방법이고, 다른 하나는 할로겐 기능기를 갖는 단량체와 봉산 또는 봉산 에스테르의 기능기를 갖는 단량체와의 결합 반응을 이용하는 공중합 방법이다. 두 방법 모두 본 발명에 따른 전기발광 고분자를 얻는 데 유용하게 이용될 수 있다.

<30> 실시예 1

<31> 2-브로모-5,3'-디메톡시비페닐의 제조

<32> 3,3'-디메톡시비페닐(5.0 g, 23.34 mmol)을 52ml의 디메틸포름아미드 용매에 녹인 후 0°C까지 냉각시켰다. N-브로모숙신이미드(4.15 g, 23.34 mmol)을 63 ml의 디메틸포름아미드 용매에 녹인 후, 그 용액을 3,3'-디메톡시비페닐 용액에 매우 천천히 약 1.5시간 동안 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 상온에서 약 12시간 동안 교반하고, 증류수를 첨가한 후 약 10분 정도 교반하였다. 그리고, 헥산으로 세 번 추출한 후, 그 추출 용액을 증류수로 세 번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 감압하에서 헥산을 제거하여 원하는 생성물(6.70 g)을 얻었다. 수율은 98%였다. 핵자기공명(NMR) 스펙트럼에 의하여 생성물이 2-브로모-5,3'-디메톡시비페닐 (반응식 1에서 화합물 I에 대응함)과 일치하는 구조를 가짐을 확인할 수 있었다.

<33> 실시예 2

<34> 6-브로모-비페닐-3,3'-디올의 제조

<35> 삼브롬화보론(1M 농도, 디클로로메탄에 녹아 있는 137 ml, 137.12 mmol) 용액을 0°C 온도로 유지하면서 실시예 1에서 얻은 상기 화합물 I (6.70 g, 22.85 mmol)을 천천히 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 교반된 용액을 상온으로 올린 다음 약 12 시간 동안 계속 교반하였다. 소량의 얼음물을 반응 혼합 용액에 천천히 첨가한 후 디클로로메탄으로 세번 추출한 다음 그 추출 용액을 중류수로 세번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄 용매를 감압하에서 제거하여 잔류물을 얻었다. 디클로로메탄에 4% 에틸아세테이트계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제를 통하여 6-브로모-비페닐-3,3'-디올 (5.92 g, 반응식 1에서 화합물 II에 대응함)을 98%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼에 의하여 생성물이 화합물 II와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였다.

<36> 실시예 3

<37> 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐의 제조

<38> 실시예 2에서 얻은 6-브로모-비페닐-3,3'-디올(5.92 g, 22.43 mmol), 1-브롬화옥탄, 탄산칼륨(18.60 g, 134.56 mmol), 및 요오드화칼륨(3.72 g, 22.43 mmol)을 디메틸포름아미드(60 ml)에 녹인 후, 약 150°C의 온도를 유지하면서 24시간 동안 가열하였다. 상온으로 냉각시킨 후 중류수를 첨가하고 10분 정도 교반한 후 헥산으로 세 번 추출한 다음, 그 추출 용액을 중류수로 세번 씻고 황산나트륨으로 건조한 후 헥산을 감압하에서 농축시켰다. 헥산에 4% 디클로로메탄 계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제로 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-

비페닐(6.36 g, 반응식 1에서 화합물 III에 대응함. 화합물 III에서  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 옥틸임)을 58.1%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소분석 자료로부터 생성물이 화합물 III과 일치하는 구조를 가짐을 확인하였다.

<39> 실시예 4

<40> 9-(5,4'-비스-옥틸옥시-비페닐-2-일)-2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-올의 제조

<41> 실시예 3에서 얻은 2-브로모-5,3'-비스-옥틸옥시-비페닐 (0.598 g, 1.225 mmol)을 건조된 테트라하이드로퓨란(30 mL)에 녹인 다음, -78°C로 냉각시키고 3차 부틸리튬(t-BuLi)(1.7M, 1.44mL, 2.45mmol)을 매우 천천히 가하였다. 얻어진 결과물을 -78°C의 온도를 계속 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 1시간 후, 건조된 테트라하이드로퓨란(20mL)에 녹은 2,7-디브로모플루오렌-9-온 (0.497 g, 1.47 mmol)을 매우 천천히 가하였고, 1시간 동안 교반한 후 상온으로 온도를 올리면서 상온에서 반시간 동안 더 교반하였다. 소량의 증류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 후, 포화된 소금물을 가하고 에테르로 두 번 유기층을 추출한 다음 황산나트륨으로 건조한 후 에테르를 감압 하에서 농축하였다. 헥산의 30-40% 디클로로메탄 계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제로 9-(5,4'-비스-옥틸옥시-비페닐-2-일)-2,7-디브로모-9H-플루오렌-9-올(0.62 g, 반응식 1에서 화합물 IV에 대응함. 화합물 IV에서  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 옥틸이고, X는 브롬임)을 68%의 수율로 얻었다. 핵자기공명 스펙트럼과 원소분석 결과로부터 생성물이 화합물 IV의 구조를 가짐을 확인하였다.

<42> 실시예 5

<43> 2,7-디브로모-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌의 제조 및 2,7-디브로모-1',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌의 제조

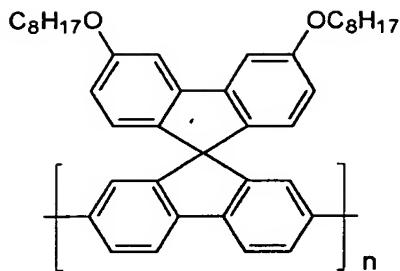
<44> 실시예 4의 화합물 (0.5g, 0.668mmol)에 폴리인산 (6ml)을 혼합한 후 60°C를 유지하면서 24시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각 후, 소량의 증류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 후 디클로로메탄으로 유기층을 두 번 추출한 다음 황산나트륨으로 건조한 후 디클로로메탄을 감압하에서 농축하였다: 헥산에 4% 디클로로메탄 계를 이용한 실리카 겔에서 크로마토그래피 정제로 2,7-디브로모-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌 (0.24 g, 반응식 1에서 화합물 V-1에 대응함. 화합물 V-1에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 X는 실시예 4에서 정의한 바와 같음)을 49%의 수율로 얻었다. 또한, 같은 방법으로 화합물 V-1의 기하 이성질체인 2,7-디브로모-1',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌 (0.24g, 반응식 1에서 화합물 V-2에 대응함. 화합물 V-2에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 X는 실시예 4에서 정의한 바와 같음)을 49%의 수율로 얻었다.

<45> 상기 방법으로 얻어진 2,7-디브로모-3',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌(화합물 V-1)의 핵자기공명 스펙트럼과, 2,7-디브로모-1',6'-비스옥틸옥시-9,9'-스피로비스플루오렌(화합물 V-2)의 핵자기공명 스펙트럼을 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다.

<46> 실시예 6

<47> 폴리(스피로비플루오렌) 전기발광 고분자의 제조

&lt;48&gt;



&lt;49&gt;

100mL의 쉬린크 플라스크에 730 mg(2.7 mmol)의  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 와 450 mg(2.9

mmol)의 2,2-디피리딜을 넣고, 6 mL의 툴루엔과 6mL의 디메틸포름아마이드를 넣었다. 1,5-시클로옥타디엔 0.2 mL를 넣고 30분간 80°C에서 반응시켰다. 실시예 5에서 얻어진 단량체 1.14 g (1.5 mmol)을 6 mL의 툴루엔에 녹인 후 상기 플라스크에 가하여 48시간 중합시켰다. 9-브로모안트라센 50 mg을 3 mL의 툴루엔에 녹인 후 상기 플라스크에 가하여 12시간 더 반응시켰다. 각각 150 mL의 아세톤, 메탄올, 진한 염산을 섞어 넣은 삼각 플라스크에 교반을 해주면서 반응 용액을 가하고, 12시간 교반해 주었다. 얻어진 고분자를 아세톤과 메탄올을 1:1로 섞은 혼합 용매를 사용하여 여러 번 재침전시키고, 얻어진 침전을 진공하에서 건조시켜서 0.45 g의 원하는 고분자 생성물을 얻었다. (수율 : 50 %) 얻어진 고분자는 테트라히드로퓨란(THF),  $\text{CHCl}_3$ , 크실렌(xylene), 클로로벤젠(chlorobenzene) 등의 유기 용매에 잘 녹았으며, 박막으로의 가공성이 매우 우수하였다. 얻어진 고분자의 분자량을 GPC(polystyrene standard)를 이용하여 측정한 결과, 분자량( $M_n$ )은 50,000이었다.

&lt;50&gt;

실시예 7

&lt;51&gt;

PL(photoluminescence) 측정

<52> 실시예 6에서 얻어진 고분자를 p-크실렌에 5 mg/mL의 농도로 녹인 후, 석영 기판에 1000 rpm의 속도로 스피n 코팅하였다. 어닐링에 의한 발광 색상의 변화를 관찰하기 위하여 불활성 기체인 질소 분위기 하에서 200°C로 어닐링하였다. 어닐링 시간에 따른 변화를 관찰하기 위하여 어닐링 시간을 1시간, 4시간 및 24시간 으로 변화시켰다. 용액 내에서의 고분자 PL 스펙트럼을 관찰하기 위하여 THF 용매에 고분자를 용해시켜 시료( $<10^{-4}$  mol/l)를 준비하였다. 스펙스(Spex)사 제품의 PL 측정 장비(fluolog-2)를 이용하여 PL을 측정하였다. 여기 파장으로는 380 nm를 사용하였다. 도 3은 각 시료들의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 청색 영역에서 높은 색순도로 매우 밝은 PL이 관찰되었으며, 어닐링 시간에 무관하게 동일한 PL을 보여주고 있다.

<53> 실시예 8

<54> 전기발광 소자의 제조

<55> 실시예 6에서 제조된 전기발광 고분자를 사용하여 전기발광 소자를 제조하였다. 도 4를 참조하여 구체적으로 설명하면, 상면에 인듐틴옥사이드로 이루어지는 투명 전극(12)이 패터닝되어 있는 유리 기판(10)을 깨끗이 세정한 후, 상기 투명 전극(12) 위에 베이어(Bayer)사 제품의 전도성 물질(Baytron P 4083)을 약 30 nm의 두께로 코팅하여 버퍼층(buffer layer)(14)을 형성하였다. 그 후, 100°C로 유지되는 진공 오븐에서 약 2시간 동안 건조시켰다. p-크실렌에 용해시켜 제조된 발광 고분자 용액을 0.2 mm의 필터로 필터링한 후 상기 버퍼층(14) 위에 100 nm의 두께로 스피n 코팅하여 발광 고분자층(16)을 형성하였다. 얻어진 결과물을 100°C로 유지되는 진공 오븐에서 약 2시간 동안 건조시켰다. 진공 증착기를

이용하여  $10^{-6}$  토르(torr) 이하의 압력을 유지하면서 상기 발광 고분자층(16) 위에 절연층(18) 및 금속 전극층(20)을 증착시켰다. 상기 절연층(18)은 LiF를 사용하여 형성하였으며, 상기 금속 전극층(20)은 Al을 사용하여 형성하였다. 전기발광 소자의 발광 면적은  $4\text{mm}^2$  이다.

<56> 상기 설명에서는 특정한 실시예 만을 기재하였으나, 상기 기판(10)은 유리 외에도 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트로 이루어질 수 있다. 또한, 상기 투명 전극(12)은 산화인듐(indium oxide), 산화주석(tin oxide), 산화아연(zinc oxide) 또는 이들의 혼합물을 이용하여 형성하는 것이 가능하다. 상기 투명 전극(12)에서 요구되는 투과율 및 전도성에 따라 상기 예시한 물질들을 적정 비율로 혼합하여 스퍼터링 방법에 의하여 상기 투명 전극(12)을 형성할 수 있다. 상기 버퍼층(14)은 상기 투명 전극(12)과 상기 발광 고분자층(16)간의 계면 특성을 향상시키기 위하여 형성하는 것으로, 예를 들면 폴리티오펜 또는 폴리아닐린으로 형성할 수 있다. 상기 절연층(18)은 MgO, Li<sub>2</sub>O와 같은 금속 산화물, 또는 LiF와 같은 불소 화합물로 형성될 수 있으며, 10nm 이하의 박막으로 형성하는 것이 바람직하다.

<57> 실시예 9

<58> 전기발광 특성 평가

<59> 실시예 8에서 제조한 전기발광 소자로부터 전기발광 특성을 평가하여, 그 결과로서 얻어진 전기발광 스펙트럼을 도 5에 나타내었다. 도 5에서, 최대 발광 피크는 425 nm이며, 400-500 nm 사이에서 청색의 전기발광을 보이고 있다. 발광

되는 빛의 CIE 색좌표는 (0.17, 0.10)으로 색순도가 매우 좋은 청색을 발광하고 있었다.

<60> 실시예 8에서 제조한 전기발광 소자의 색안정성을 조사하기 위하여, 소자의 구동 시간에 따른 전기 발광 스펙트럼의 변화를 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 소자의 구동 시간에 대하여 스펙트럼의 변화는 거의 없었으며, 따라서 매우 높은 색안정성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

#### 【발명의 효과】

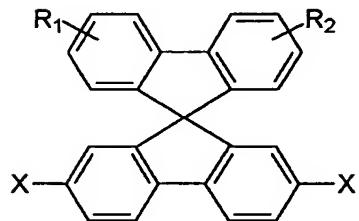
<61> 본 발명에 따른 전기 발광 고분자는 유기 용매에 대하여 우수한 용해도를 제공할 수 있는 결사슬을 갖고 있는 스피로비플루오렌 화합물로 이루어지는 단량체를 단독 중합시키거나, 아릴 할라이드를 갖는 다른 단량체를 공중합시킴으로써 얻어진다. 따라서, 색순도, 색안정성이 우수할 뿐만 아니라 유기 용매에 대한 용해도가 좋기 때문에 높은 가공성을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 전기발광 고분자는 전자 재료로서 갖추어야 할 광투과성, 내환경성, 기판에 대한 접착력, 박막 형성 능력, 전계에 대한 안정성 등이 우수하다. 따라서, 본 발명에 따른 전기발광 고분자를 사용하여 전기발광 소자의 발광층을 형성하는 경우 고효율의 전기발광 소자를 얻을 수 있다.

<62> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

**【특허청구범위】**

**【청구항 1】**

다음 식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.



식중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 서로 같거나 다르고,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 선형 또는 분기형의  $C_1 \sim C_{22}$  알킬기 또는  $C_1 \sim C_{22}$  알킬기로 치환된 아릴기이고,  $R_1$  및  $R_2$  중 적어도 하나는  $O$ ,  $N$ ,  $S$ ,  $Si$  및  $Ge$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함하고,  $X$ 는 할로겐, 봉산 또는 봉산 에스테르임.

**【청구항 2】**

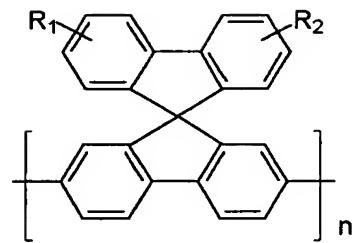
제1항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 에테르 결합을 포함하는 극성기인 것을 특징으로 하는 화합물.

**【청구항 3】**

제2항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 2 개의 탄소를 건너서 하나씩 에테르 결합을 형성하는 2 ~ 5개의 산소 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 화합물.

**【청구항 4】**

다음 식으로 표시되는 반복 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.



식중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 서로 같거나 다르고,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 선형 또는 분기형의  $C_1 \sim C_{22}$  알킬기 또는  $C_1 \sim C_{22}$  알킬기로 치환된 아릴기이고,  $R_1$  및  $R_2$  중 적어도 하나는 O, N, S, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함함.

#### 【청구항 5】

제4항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 에테르 결합을 포함하는 극성기인 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.

#### 【청구항 6】

제5항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 2 개의 탄소를 건너서 하나씩 에테르 결합을 형성하는 2 ~ 5개의 산소 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.

#### 【청구항 7】

제4항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 의 위치가 각각 3' 및 6'인 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.

#### 【청구항 8】

제4항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 의 위치가 각각 1' 및 6'인 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.

**【청구항 9】**

제4항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 중 적어도 하나는 3,6-디옥사헵틸옥시기 또는 3,6,9-트리옥사데실옥시기인 것을 특징으로 하는 전기발광 고분자.

**【청구항 10】**

양극과,

음극과 ,

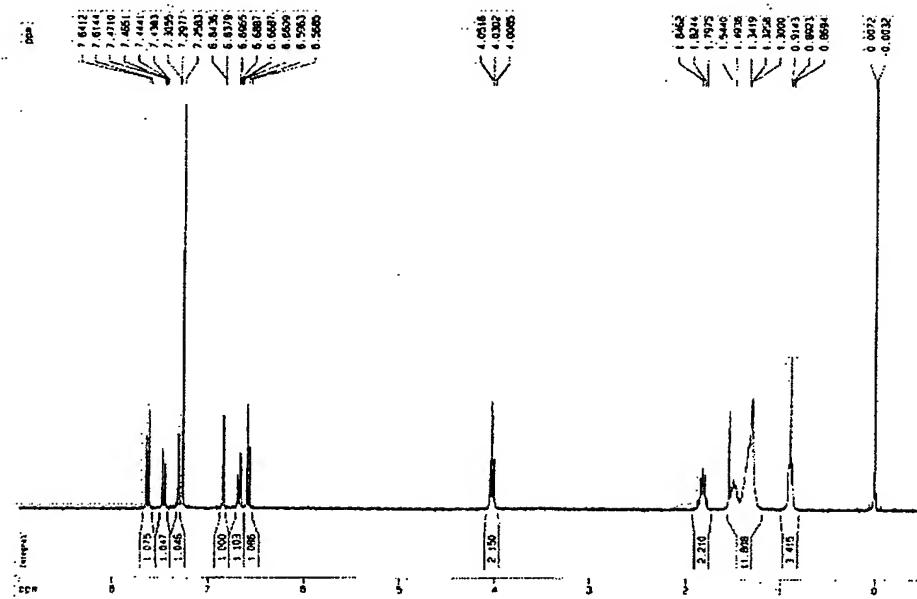
상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되어 있고, 제4항 내지 제9항중 어느 한 항에 기재되어 있는 전기발광 고분자를 함유하는 발광 고분자층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광 소자.

1020010044057

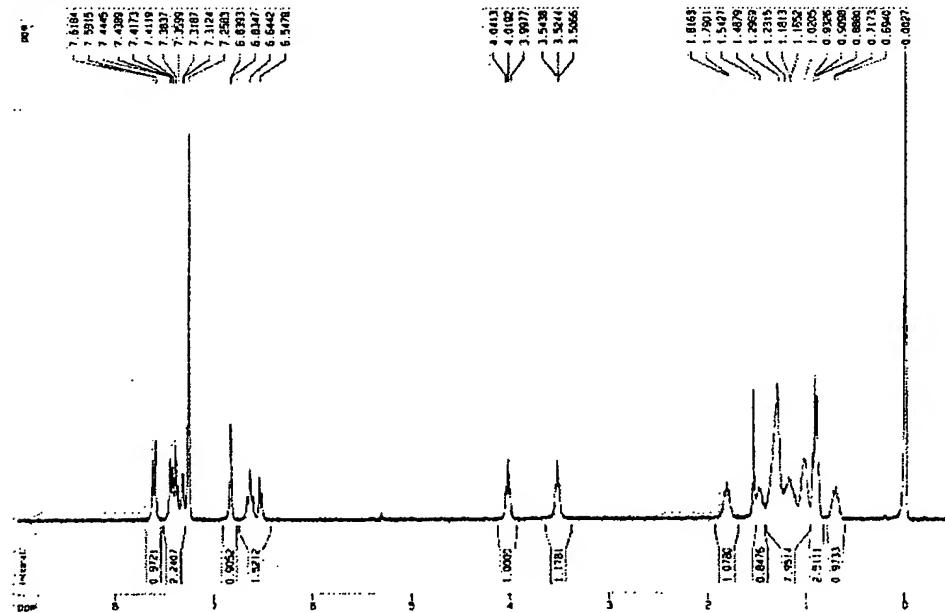
출력 일자: 2001/9/11

【도면】

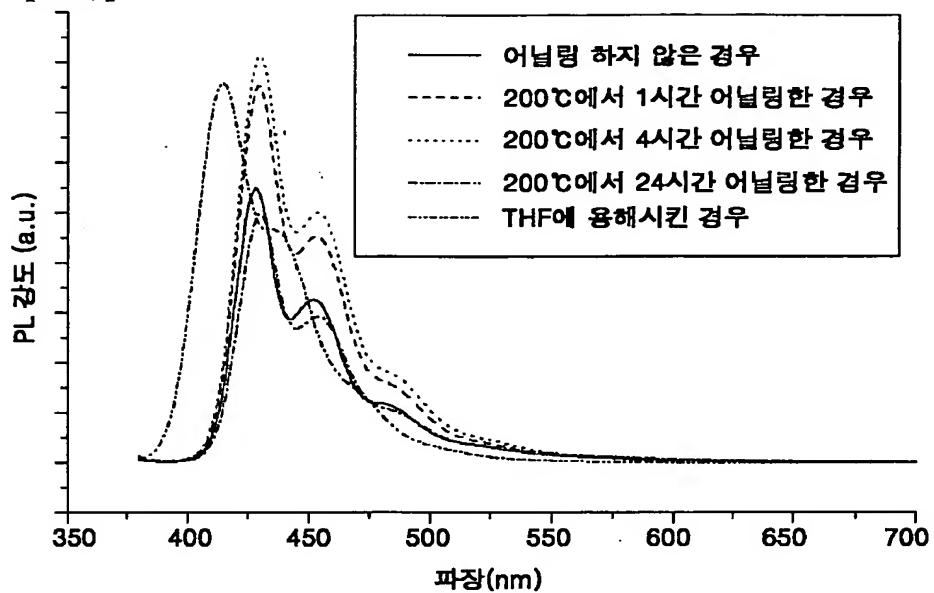
### 【도 1】



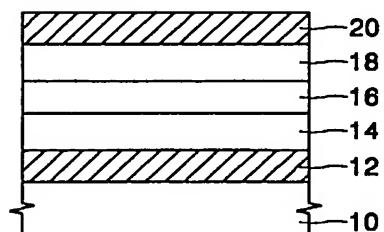
## 【도 2】



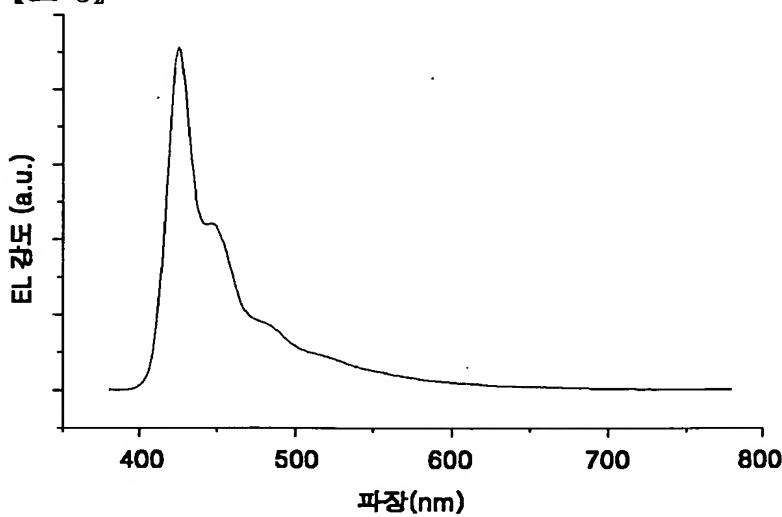
【도 3】



【도 4】



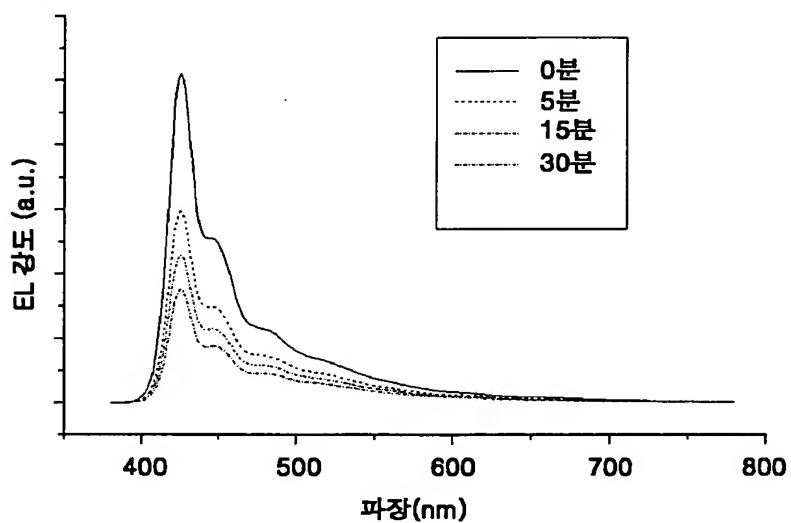
【도 5】



1020010044057

출력 일자: 2001/9/11

【도 6】





1020010044057

출력 일자: 2001/9/11

## 【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.08.22
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2001-038378-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2001-038396-8
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2001-0044057
【출원일자】	2001.07.21
【심사청구일자】	2001.07.21
【발명의 명칭】	스피로비플루오렌 화합물 및 전기발광 고분자와 이를 포함하는 전기발광소자
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-01-0180161-35
【접수일자】	2001.07.21
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상 항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이정익
【성명의 영문표기】	LEE, Jeong Ik
【주민등록번호】	701216-1258215

【우편번호】	441-113
【주소】	경기도 수원시 권선구 세류3동 495-1
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이효영
【성명의 영문표기】	LEE,Hyo Young
【주민등록번호】	640125-1646412
【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 310동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오지영
【성명의 영문표기】	OH,Ji Young
【주민등록번호】	760220-2406110
【우편번호】	301-020
【주소】	대전광역시 중구 문창동 123-25
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	추혜용
【성명의 영문표기】	CHU,Hye Yong
【주민등록번호】	640803-2829416
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 나래아파트 107동 801호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도이미
【성명의 영문표기】	DO,Lee Mi
【주민등록번호】	600707-2403419
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 403 동 404호
【국적】	KR



1020010044057

출력 일자: 2001/9/11

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 김성현  
【성명의 영문표기】 KIM, Seong Hyun  
【주민등록번호】 650815-1108918  
【우편번호】 305-503  
【주소】 대전광역시 유성구 송강동 그린아파트 308동  
404호

【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 정태형  
【성명의 영문표기】 ZYUNG, Tae Hyoung  
【주민등록번호】 540924-1066821  
【우편번호】 305-345  
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 한을아파트 109동  
1504호

【국적】 KR

【취지】 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조  
의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인  
이영필 (인) 대리인  
이해영 (인)

## 【수수료】

【보정료】	0 원
【기타 수수료】	원
【합계】	0 원